

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-144133

(43)公開日 平成7年(1995)6月6日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 29/06	Z A B A	9343-4G		
B 0 1 D 53/86	Z A B			
53/94				

B 0 1 D 53/ 36

Z A B

1 0 2 H

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-208476

(22)出願日 平成6年(1994)9月1日

(31)優先権主張番号 特願平5-244174

(32)優先日 平5(1993)9月30日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003137

マツダ株式会社

広島県安芸郡府中町新地3番1号

(72)発明者 竹本 崇

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72)発明者 京極 誠

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72)発明者 國府田 由紀

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(74)代理人 弁理士 前田 弘 (外2名)

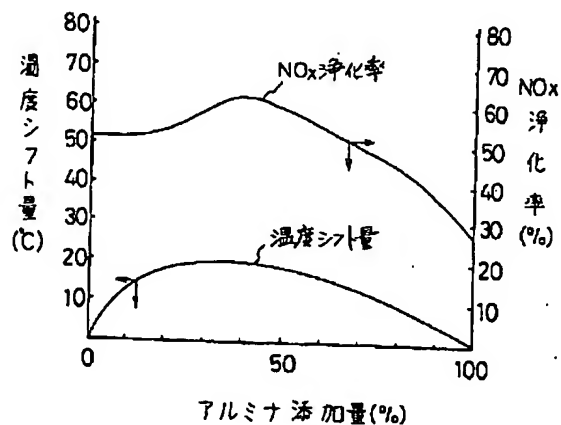
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒、該排気ガス浄化用触媒の製造方法及び、排気ガス浄化用ハニカム触媒の製造方法

(57)【要約】

【目的】金属含有シリケートに貴金属活性種を担持させた触媒のNO_x浄化活性温度を高温側へシフトさせる。

【構成】上記触媒にアルミナ又はセリアを助触媒として添加する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属含有シリケートに貴金属活性種を担持させてなる排気ガス浄化用触媒において、

Al_2O_3 及び CeO_2 のうちの少なくとも一方の酸化物が助触媒として混交されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒において、

上記金属含有シリケートには貴金属活性種として Pt と Ir とが担持されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載の排気ガス浄化用触媒において、

上記助触媒として Al_2O_3 及び CeO_2 の双方が混交されてなり、該両酸化物の重量比が $Al_2O_3 / CeO_2 = 0.1 \sim 10$ であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 請求項1乃至請求項3のいずれか一つに記載の排気ガス浄化用触媒において、

上記酸化物に貴金属活性種が担持されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】 請求項1乃至請求項3のいずれか一つに記載の排気ガス浄化用触媒において、

上記 Al_2O_3 及び CeO_2 のうちの少なくとも CeO_2 を第1助触媒として備え、

Cu 及び貴金属を除く他の遷移金属を第2助触媒として備えていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項6】 請求項1乃至請求項3のいずれか一つに記載の排気ガス浄化用触媒において、

上記助触媒として Al_2O_3 及び CeO_2 のうちの少なくとも CeO_2 を備えてなり、

上記貴金属活性種の担持量が触媒1リットル当たり2g以下であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項7】 金属含有シリケートと Al_2O_3 及び CeO_2 のうちの少なくとも一方の酸化物とを混合した後、該混合物に貴金属活性種を担持させることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項8】 金属含有シリケートに貴金属活性種を担持させた後、この金属含有シリケートに貴金属活性種を担持させたものと、 Al_2O_3 及び CeO_2 のうちの少なくとも一方の酸化物とを混合することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項9】 金属含有シリケートに貴金属活性種を担持させる一方、 Al_2O_3 と CeO_2 とからなる酸化物に貴金属活性種を担持させた後、上記金属含有シリケートに貴金属活性種を担持させたものと、上記酸化物に貴金属活性種を担持させたものとを混合することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項10】 Al_2O_3 と CeO_2 とからなる酸化物に貴金属活性種を担持させた後、該酸化物に貴金属活

2

性種を担持させたものと金属含有シリケートとを混合し、該混合物に貴金属活性種を担持させることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項11】 請求項7乃至請求項10のいずれか一つに記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法において、上記酸化物として Al_2O_3 及び CeO_2 の双方を備えてなり、該両酸化物の重量比が $Al_2O_3 / CeO_2 = 0.1 \sim 10$ であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項12】 請求項7乃至請求項11のいずれか一つに記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法によって得られた排気ガス浄化用触媒をハニカム担体にウォッシュコートした後に、 $550 \sim 900^\circ C$ の温度でエージング処理を施すことを特徴とする排気ガス浄化用ハニカム触媒の製造方法。

【請求項13】 請求項7乃至請求項11のいずれか一つに記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法によって得られた排気ガス浄化用触媒に $550 \sim 900^\circ C$ の温度でエージング処理を施した後に、ハニカム担体にウォッシュコートすることを特徴とする排気ガス浄化用ハニカム触媒の製造方法。

【請求項14】 金属含有シリケートに Pt と Ir とを担持させた排気ガス浄化用触媒において、上記 Pt 及び Ir のうちの少なくとも一方が+4価であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、排気ガス中の NO_x を酸素過剰雰囲気でも H_2 等の還元剤の存在下で分解することができる排気ガス浄化用触媒、該排気ガス浄化用触媒の製造方法及び排気ガス浄化用ハニカム触媒の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 エンジンの排気ガス浄化用触媒として三元触媒が知られている。この三元触媒は、理論空燃比付近において排気ガス中の H_2 、 CO 及び NO_x を浄化することができるが、排気ガスの酸素濃度が高い所謂希薄燃焼エンジンの NO_x の浄化には向かない。

【0003】 これに対して、酸素過剰の希薄燃焼排気ガス雰囲気下においても NO_x を浄化し得る触媒として、 Pt 及び Rh をゼオライトに担持させてなるものが知られている（特開平4-243545号公報参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は、上記 Pt 等の貴金属活性種をゼオライトのような金属含有シリケートに担持させてなる触媒について実験・研究を進め、さらに貴金属活性種として Pt と Ir とを組み合わせるにより、さらにはこれに Rh を組み合わせることにより、触媒活性の向上及び耐熱性の向上が図れることを見出した。

【0005】しかし、上記貴金属活性種を金属含有シリケートに担持させてなる触媒は、そのNO_x浄化率のピーク温度が低く（250℃以下）、自動車エンジンの排気ガスのようにその温度が高くなる場合には、所期のNO_xの浄化が得られないという問題がある。

【0006】すなわち、本発明の課題は、金属含有シリケートに貴金属活性種を担持させてなる触媒の活性温度を高くすることにより、併せて、NO_x浄化率の向上、SV値特性の向上（空間速度が高い場合のNO_x浄化率の向上）、耐熱性の向上をも図ることができるようにするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段及びその作用】本発明者は、金属含有シリケートに貴金属活性種を担持させてなる触媒の活性温度について実験・研究を進めた結果、Al₂O₃又はCeO₂を助触媒として採用すると、あるいは貴金属活性種として用いることができるPt又はIrの酸化数を4価にすると、当該触媒の活性温度が高温側にシフトすることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0008】すなわち、上記課題を解決する請求項1に係る発明は、金属含有シリケートに貴金属活性種を担持させてなる排気ガス浄化用触媒であって、Al₂O₃及びCeO₂のうちの少なくとも一方の酸化物が助触媒として混交されていることを特徴とする。

【0009】ここに、上記金属含有シリケートは、結晶の骨格を形成する金属としてAlを用いたアルミノシリケート（ゼオライト）に代表されるようなミクロの細孔を有する結晶質の多孔体を意味する。もちろん、上記Alに代えてあるいはAlと共にGa、Ce、Mn、Tb等の他の金属を骨格形成材料とする金属含有シリケートを用いることもできる。また、アルミノシリケートについても、ZSM-5、フェリエライト、モルデナイト、A型、X型、Y型などその種類を問わずに採用することができ、ケイバン比も特に問わない。

【0010】また、上記貴金属活性種としては、一般に低温活性をもつとされるPt、Rh、Ir、Pdが好適であり、特に触媒の低温活性の点からはPtが好適であり、また、これら貴金属を組み合わせて用いることもでき、先に述べたように、かかる組み合わせとしては、PtとIrとを組み合わせ、PtとIrとRhとの組み合わせが好適であるが、さらにPdを組み合わせることもできる。

【0011】Al₂O₃としては、比表面積が20以上のものが好適であるが、比表面積200程度若しくはそれ以上のアルミナがより好ましく、さらにγ-アルミナがより好ましい。

【0012】しかして、当該発明において、助触媒として混交されているAl₂O₃やCeO₂は、いずれも当該触媒の最高NO_x浄化率の実質的な低下を招くことな

く、かえってNO_x浄化率を向上させながら、活性温度を高温側にずらす温度シフト作用を呈し、特に当該触媒を高温にさらすエージング処理した場合に温度シフト効果がより顕著になり、しかも触媒のSV特性を向上させる。

【0013】その理由は必ずしも明確ではないが、一つの理由としては、Ptに代表される貴金属活性種はその強い酸化力によって比較的低い温度でもHC等の還元剤を活性化させ、そのためNO_xを低温から浄化するものであるところ、Al₂O₃やCeO₂が上記貴金属活性種の酸化力を抑制するため、上述の如く活性温度域が高温側へずれることが考えられる。また、エージング処理によって上記温度シフト効果が顕著になるのは、それによって貴金属活性種に何らかの状態の変化を生じてAl₂O₃やCeO₂との相互作用がより顕著になるためと考えられる。

【0014】この場合、当該触媒がエージング処理されていないフレッシュな状態の時には貴金属活性種を担持した金属含有シリケート触媒成分が触媒の活性を大きく支配すると考えられるが、エージング処理後は、上記顕著な温度シフトが排気ガスの浄化に寄与することになる。また、Al₂O₃やCeO₂は貴金属活性種の耐熱性を向上させる。

【0015】上記課題を解決する請求項2に係る発明は、上記請求項1の発明を発展させてなるものであって、上記金属含有シリケートに貴金属活性種としてPtとIrとが担持されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒である。

【0016】当該発明の場合、NO_x浄化率を向上させ、さらに耐熱性を向上させる上で有利になる。活性が向上するのは、IrがNO_xを捕捉する作用を呈することによって、Ptによって活性化されるHCとの接触を促すためと考えられ、耐熱性が向上するのは、Irが高温でのPtの結晶成長を抑制するためと考えられる。

【0017】上記課題を解決する請求項3に係る発明は、上記請求項1及び請求項2の各発明を発展させてなるものであって、上記助触媒としてAl₂O₃及びCeO₂の双方が混交されてなり、該両酸化物の重量比がAl₂O₃/CeO₂=0.1~1.0であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒である。

【0018】当該発明の場合、Al₂O₃とCeO₂とが混交されていることにより、強い酸が島状にあるいは格子状に分布することになり、そのことが上述の温度シフト効果、NO_x浄化率の向上、耐熱性の向上に有利に働く。そして、この場合、Al₂O₃とCeO₂との重量比によって当該触媒の熱処理による上記温度シフト量が異なり、当該比が0.1未満になった場合や1.0を超える比になった場合には、両酸化物を混交する効果が少なくなる。

【0019】上記課題を解決する請求項4に係る発明

は、上記請求項1乃至請求項3の各発明を進展させてなるものであって、上記酸化物に貴金属活性種が担持されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒である。

【0020】当該発明においては、 Al_2O_3 ；又は CeO_2 ；に、あるいは Al_2O_3 と CeO_2 の両者が混交されている場合にはこの両者に、貴金属活性種が担持されていることから、 Al_2O_3 や CeO_2 の貴金属活性種に対する影響が顕著なものとなり、その温度シフト効果が大きくなる。

【0021】しかして、 Al_2O_3 及び CeO_2 に貴金属活性種が担持されているものでは排気ガス中の酸素濃度がやや高いリーン雰囲気において触媒活性の向上に効果がある。これは Al_2O_3 と CeO_2 の共存効果によるものである。この場合の両酸化物の重量比の適切な範囲は、 $Al_2O_3/CeO_2 = 0.1 \sim 10$ であるがそれはこの範囲を越えると、触媒活性向上効果が低下するためである。両酸化物の重量比のより好ましい範囲は、 $Al_2O_3/CeO_2 = 0.5 \sim 4$ である。

【0022】但し、活性種としてPtとIrを含むものでは、Pt及びRhを活性種とする三元触媒とは事情が異なる。すなわち、これが単に前記三元触媒を混交しただけのものと異なるのは、この NO_x の浄化に有効な活性種自体の耐熱性の向上のために Al_2O_3 や CeO_2 が存在する、という点である。また、三元触媒の耐熱性向上の技術として、LaやBaを添加するというものがあるが、それは三元触媒の場合は Al_2O_3 や CeO_2 がシンタリングするのに伴ってその活性種がシンタリングするから、La等によって Al_2O_3 や CeO_2 のシンタリングを防止する、というものである。当該発明の場合は Al_2O_3 や CeO_2 によって活性種そのものの耐熱性を向上させるのであり、三元触媒におけるLaやBaの添加とは考え方が相違するが、当該発明においても、LaやBaの添加は耐熱性をさらに向上させる上で有効である。

【0023】上記課題を解決する請求項5に係る発明は、請求項1乃至請求項3の各発明を進展させてなるものであって、上記 Al_2O_3 及び CeO_2 のうちの少なくとも CeO_2 を第1助触媒として備え、Cu及び貴金属を除く他の遷移金属(Ni, Mn, Co, Fe, Zr, Cr, Zn等)を第2助触媒として備えていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒である。

【0024】当該発明の場合、 H_2S の発生を抑制する上で有利になる。すなわち、上記 CeO_2 は、上述の温度シフト効果を奏するものの、排気ガスの酸素濃度が高いリーン状態のときは該排気ガス中に含まれている SO_2 を吸着し易い。この SO_2 は排気ガスが酸素濃度の低いリッチ状態に切替わった時に、酸素源となって排気ガス中の H_2 と反応し H_2S として脱離し、悪臭の原因となり易い。これに対して、上記Ni, Mn, Co等の遷移金属は CeO_2 の SO_2 吸着能を抑制する。

【0025】上記課題を解決する請求項6に係る発明は、上記請求項1乃至請求項3の各発明を進展させてなるものであって、上記助触媒として Al_2O_3 及び CeO_2 のうちの少なくとも CeO_2 を備えてなり、上記貴金属活性種の担持量が触媒1リットル当たり2g以下であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒である。

【0026】すなわち、排気ガスの酸素濃度が低いリッチ状態のときに上述の H_2S が発生し易いのは、触媒に吸着されている SO_2 が酸素源として分解脱離するからである。そして、貴金属活性種が多い場合、排気ガス中のHCの燃焼が促進されることによって酸素不足の状態になり、上記 SO_2 の分解脱離が誘発されて H_2S が発生し易くなる。これに対して、当該発明では貴金属活性種量が低い値に抑えられているから、上記HCの燃焼が抑えられて酸素不足が防止されるため、上記 H_2S の発生防止に有利になる。

【0027】上記課題を解決する請求項7に係る発明は、金属含有シリケートと Al_2O_3 及び CeO_2 のうちの少なくとも一方の酸化物とを混合した後、該混合物に貴金属活性種を担持させることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法である。

【0028】当該発明においては、貴金属活性種が金属含有シリケートに担持されるとともに、 Al_2O_3 や CeO_2 にも担持されることになり、 Al_2O_3 や CeO_2 の貴金属活性種に対する影響が顕著で活性温度が高い触媒が得られる。

【0029】上記混合物への貴金属活性種の担持にあたっては、含浸法、イオン交換法、蒸発乾固法、スプレードライ法など種々の方法を採用することができる。この貴金属活性種の担持に関しては、以下に述べる他の請求項に係る発明においても同様である。

【0030】上記課題を解決する請求項8に係る発明は、金属含有シリケートに貴金属活性種を担持させた後、この金属含有シリケートに貴金属活性種を担持させたものと、 Al_2O_3 及び CeO_2 のうちの少なくとも一方の酸化物とを混合することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法である。

【0031】当該発明においては、貴金属活性種が金属含有シリケートに担持され、 Al_2O_3 や CeO_2 には直接担持されないため、貴金属活性種と金属含有シリケートとの相互作用が活発な NO_x 浄化率が高い触媒が得られ、また、当該触媒は熱処理、例えば700～800℃程度のエージング処理を施したときにその活性温度域が高温側にシフトする。

【0032】上記課題を解決する請求項9に係る発明は、金属含有シリケートに貴金属活性種を担持させる一方、 Al_2O_3 と CeO_2 とからなる酸化物に貴金属活性種を担持させた後、上記金属含有シリケートに貴金属活性種を担持させたものと、上記酸化物に貴金属活性種を担持させたものとを混合することを特徴とする排気ガ

ス浄化用触媒の製造方法である。

【0033】当該発明においては、予め酸化物自体に貴金属活性種を担持させるから、該酸化物と貴金属活性種との相互作用が顕著となって温度シフト効果が高くなるとともに、このような酸化物に貴金属活性種を担持させてなるものは三元触媒と同様に排気ガス中のHCやCOを効率良く浄化することから、該HC及びCOの浄化率が向上する。一方、貴金属活性種は金属含有シリケートにも直接担持されているため、NO_x浄化率も高い。

【0034】上記課題を解決する請求項10に係る発明は、Al₂O₃とCeO₂とからなる酸化物に貴金属活性種を担持させた後、該酸化物に貴金属活性種を担持させたものと金属含有シリケートとを混合し、該混合物に貴金属活性種を担持させることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法である。

【0035】当該発明においても、酸化物自体に貴金属活性種を担持させるから、請求項9に係る発明と同様に温度シフト効果が得られ、またHC及びCOの浄化率が高くなるとともに、貴金属活性種が金属含有シリケートにも担持されるから、NO_x浄化率も高くなる。

【0036】上記課題を解決する請求項11に係る発明は、上記請求項7乃至請求項10の各製造方法に係る発明を進展させてなるものであって、上記酸化物としてAl₂O₃及びCeO₂の双方を備えてなり、該両酸化物の重量比がAl₂O₃/CeO₂=0.1~1.0であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法である。

【0037】上記課題を解決する請求項12に係る発明は、上記請求項7乃至請求項11のいずれか一つに記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法によって得られた排気ガス浄化用触媒をハニカム担体にウォッシュコートした後に、550~900℃の温度でエージング処理を施すことを特徴とする排気ガス浄化用ハニカム触媒の製造方法である。

【0038】当該発明においては、エージングによって貴金属活性種とAl₂O₃又はCeO₂との相互作用が顕著なものとなり、温度シフト効果が高くなるとともに、耐熱性も向上する。この場合、エージング温度550℃未満では所期の温度シフト効果が得られず、また、900℃を越えるエージング温度では貴金属活性種の劣化のために所期のNO_x浄化率が得られなくなる。

【0039】上記課題を解決する請求項13に係る発明は、上記請求項7乃至請求項11のいずれか一つに記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法によって得られた排気ガス浄化用触媒に550~850℃の温度でエージング処理を施した後に、ハニカム担体にウォッシュコートすることを特徴とする排気ガス浄化用ハニカム触媒の製造方法である。

【0040】当該発明においても、上記請求項12に係る発明と同様にエージングによって高い温度シフト効果

が得られ、耐熱性が向上する。そして、ウォッシュコート前の粉末状態の触媒にエージングを施すから、粉末の全体にエージング効果を実際に及ぼすことができ、ウォッシュコート後のエージングに比べて品質の均一性を確保することが容易になり、さらに、生産効率の点でも有利になる。エージング温度550℃以上が好適なのは所期の温度シフト効果を得るためであるが、先のウォッシュコート後にエージングする場合に比べてエージング温度の上限が850℃と低くなっているのは、粉末状態でのエージングは活性種の熱劣化を生じ易いためである。

【0041】上記課題を解決する請求項14に係る発明は、金属含有シリケートにPtとIrとを担持させた排気ガス浄化用触媒において、上記Pt及びIrのうちの少なくとも一方が+4価であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒である。

【0042】すなわち、Ptは+2価と+4価とが安定であり、Irは+3価と+4価とが安定であるが、当該発明はPt又はIrに+4価のものをを用いたものであり、これにより、上記温度シフト効果が得られる。その理由は明らかでないが、HCの酸化及びNO_xの還元は、電子移動を伴う酸化還元反応であり、+4価であることが当該電子移動の温度効果に影響を与えて上記温度シフトを生ずるものと考えられる。

【0043】当該触媒の製造にあたっては、上記+4価のPt化合物として、PtCl₄、Na₂[PtCl₆]、K₂[PtCl₆]、K₂[Pt(OH)₆]等を用いればよく、上記+4価のIr化合物として、IrCl₄、Na₂[IrCl₆]等を用いればよい。

【0044】

【発明の効果】請求項1に係る発明によれば、金属含有シリケートに貴金属活性種を担持させてなる排気ガス浄化用触媒において、Al₂O₃及びCeO₂のうちの少なくとも一方の酸化物が助触媒として混交されているから、最高NO_x浄化率の実質的な低下を招くことなく、活性温度を高温側にずらすことができ、実際の使用においてトータルでのNO_x浄化率を高めることができる。

【0045】請求項2に係る発明によれば、上記金属含有シリケートに貴金属活性種としてPtとIrとが担持されているから、さらにNO_x浄化率の向上及び耐熱性の向上に有利になる。

【0046】請求項3に係る発明によれば、上記助触媒としてAl₂O₃及びCeO₂の双方が混交されており、該両酸化物の重量比がAl₂O₃/CeO₂=0.1~1.0であるから、温度シフト効果、NO_x浄化率の向上、耐熱性の向上に有利になる。

【0047】請求項4に係る発明によれば、上記Al₂O₃又はCeO₂に貴金属活性種が担持されているから、活性温度のシフト量を大きくすることができる。

【0048】請求項5に係る発明によれば、上記Al₂O₃及びCeO₂のうちの少なくともCeO₂を第1助

触媒として備え、Cu及び貴金属を除く他の遷移金属を第2助触媒として備えているから、H₂Sの発生を抑制して悪臭を防止することができる。

【0049】請求項6に係る発明によれば、上記助触媒としてAl₂O₃及びCeO₂のうちの少なくともCeO₂を備え、且つ上記貴金属活性種の担持量が触媒1リットル当たり2g以下であるから、上記H₂Sの発生を抑制して悪臭を防止する上で有利になる。

【0050】請求項7に係る発明によれば、金属含有シリケートとAl₂O₃及びCeO₂のうちの少なくとも一方の酸化物とを混合した後、該混合物に貴金属活性種を担持させるようにしたから、貴金属活性種が金属含有シリケートと酸化物(Al₂O₃やCeO₂)の双方に担持されることになり、活性温度が高い触媒を得ることができる。

【0051】請求項8に係る発明によれば、金属含有シリケートに貴金属活性種を担持させた後、この金属含有シリケートに貴金属活性種を担持させたものと、Al₂O₃及びCeO₂のうちの少なくとも一方の酸化物とを混合するようにしたから、貴金属活性種が金属含有シリケートに担持され、Al₂O₃やCeO₂には直接担持されないことになり、NO_x浄化率を高くする上で有利になるとともに、エージング処理によって触媒の活性温度域を高温側にシフトさせることができる。

【0052】請求項9に係る発明によれば、金属含有シリケートに貴金属活性種を担持させる一方、Al₂O₃とCeO₂とからなる酸化物に貴金属活性種を担持させた後、上記金属含有シリケートに貴金属活性種を担持させたものと、上記酸化物に貴金属活性種を担持させたものとを混合するようにしたから、温度シフト効果を高めることができるとともに、NO_x、HC及びCOの浄化率を高めることができるようになる。

【0053】請求項10に係る発明によれば、Al₂O₃とCeO₂とからなる酸化物に貴金属活性種を担持させた後、該酸化物に貴金属活性種を担持させたものと金属含有シリケートとを混合し、該混合物に貴金属活性種を担持させるようにしたから、請求項9に係る発明と同様に、温度シフト効果を高めることができるとともに、NO_x、HC及びCOの浄化率を高めることができる。

【0054】請求項11に係る発明によれば、酸化物としてAl₂O₃及びCeO₂の双方を備え、両酸化物の重量比がAl₂O₃/CeO₂=0.1~1.0であるから、温度シフト効果、NO_x浄化率の向上、耐熱性の向上に有利になる。

【0055】請求項12に係る発明によれば、排気ガス浄化用触媒をハニカム担体にウォッシュコートした後、550~900℃の温度でエージング処理を施すようにしたから、触媒の熱劣化を防止しながら高い温度シフト効果を得ることができるようになる。

【0056】請求項13に係る発明によれば、排気ガス

浄化用触媒に550~850℃の温度でエージング処理を施した後に、ハニカム担体にウォッシュコートするようにしたから、触媒の熱劣化を防止しながら高い温度シフト効果を得ることができ、また、品質の均一性を確保することが容易になり、さらに、生産効率の点でも有利になる。

【0057】請求項14に係る発明によれば、金属含有シリケートにPtとIrを担持させたものにおいて、Pt及びIrのうちの少なくとも一方を+4価としたから、触媒の活性温度を高めることができる。

【0058】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0059】＜実施例1（アルミナ添加）＞本例は、助触媒としてAl₂O₃を用いた例であり、該Al₂O₃を金属含有シリケートに先に添加混合した後、貴金属活性種を担持させるという前添加方式と、金属含有シリケートに貴金属活性種を担持させた後に、これにAl₂O₃を添加混合するという後添加方式とがある。

【0060】－アルミナ前添加方式－

金属含有シリケートとしてのH型ZSM-5（ケイバン比70）と、Al₂O₃としての比表面積200程度のγ-アルミナ（以下、単にアルミナという）とを後者の割合が20重量%となるように混合した。一方、2価白金アンミン結晶、三塩化イリジウム及び硝酸ロジウムを、各々の金属重量比がPt:Ir:Rh=30:6:1となり且つ総量が触媒1リットル当たり4.5gとなるように秤量し、2価白金アンミン結晶及び硝酸ロジウムについてはイオン交換水に溶かし、三塩化イリジウムについてはプロパノールに分散させ、しかる後に両者を混合した。この混合液に上記H型ZSM-5とアルミナとの混合物（粉末）を加え、室温で2時間攪拌した。そして、これをスプレードライ法によって瞬間乾燥させることによって触媒粉を得た。

【0061】上記触媒粉に大気中で200℃×14時間の熱処理（活性化処理）を施した後に、これにバインダ（水和アルミナ）20重量%と適量の水を加えてスラリー化し、これをコーディエライト製のハニカム担体（400セル/inch²）にウォッシュコートし、次に150℃×3時間の大気中乾燥及び500℃×2時間の大気中焼成を行なうことによってハニカム触媒を得た。ハニカム担体への触媒の担持量はハニカム重量の35~40重量%となるようにした。

【0062】また、別に上記アルミナの割合が該アルミナと上記H型ZSM-5との混合物全体の40重量%となるようにし、他の条件は変えずに同様の前添加方式によって触媒粉を調製しハニカム触媒を得た。

【0063】－アルミナ後添加方式－

2価白金アンミン結晶、三塩化イリジウム及び硝酸ロジウムを前添加の場合と同様に秤量して溶媒に分散させる同様の混合液を調製し、該混合液に同様のH型ZS

M-5を加えて室温で2時間攪拌し、これをスプレードライ法によって瞬間乾燥させ、さらに活性化処理を施して主触媒粉を得た。そして、これに上記と同様のアルミナを後者の割合が20重量%となるように混合して、これをコーディエライト製のハニカム担体にウォッシュコートし、乾燥及び焼成を行なうことによってハニカム触媒を得た。上記活性化処理、ウォッシュコート、乾燥・焼成の条件は前添加の場合と同じである。

【0064】また、別に上記アルミナの割合が該アルミナと上記主触媒粉との混合物全体の40重量%となるようにし、他の条件は変えずに同様の後添加方式によって触媒粉を調製しハニカム触媒を得た。

【0065】そうして、以上の如くして得られた各ハニカム触媒につき、リグテストによってNO_x及びHCの浄化率を測定し、併せて実車に搭載してそのエンジンの排気ガスの浄化率も測定した。リグテストでは、常圧固*

*定床式反応装置にハニカム触媒を装着し、A/F=2.2相当の模擬排気ガスを55000h⁻¹の空間速度で流し、最高浄化率を測定した。実車テストでは、ホットスタートモードでトータルの浄化率を測定した。ハニカム触媒については、熱処理を施していないフレッシュのものと、700℃×25時間のエージングを行なったものの、800℃×8時間の熱処理を施したものの、及び700℃×25時間→800℃×8時間の熱処理を施したものを準備した。結果は比較例と共に表1及び表2に示されている。

【0066】比較例は、アルミナの添加がない点を除いては上記実施例と同じ構成のハニカム触媒であり、上記実施例と同様にスプレードライ法によって調整した。

【0067】

【表1】

	添加物	添加方式	添加量(%)	リグテスト							
				フレッシュ		700℃×25hr		800℃×8hr		700℃×25hr →800℃×8hr	
				脱炭%	シフト量	脱炭%	シフト量	脱炭%	シフト量	脱炭%	シフト量
実施例1	アルミナ	前	20	58.5	+21	47.8	+12	42.4	+12	95.8	+4
		前	40	65.6	+18	59.6	+15	48.5	-1	35.3	-5
		後	20	63.4	0	49.0	+27	44.5	+22	37.5	+18
		後	40	64.1	+5	47.3	+33	37.5	+29	34.5	+15
比較例			53.3	235℃	52.5	250℃	48.3	268	38.0	270	

【0068】

【表2】

	添加物	添加方式	添加量 (%)	実車テスト			
				フレッシュ		700℃x25hr	
				HC 削減率	NOx 削減率	HC 削減率	NOx 削減率
実施例 1	アルミナ	前	20	95.0	23.3	89.0	28.8
		前	40	96.0	23.2	88.9	28.8
		後	20	96.3	22.8	87.0	30.3
		後	40	96.2	23.5	86.0	31.9
		比較例			96.7	19.8	87.0

【0069】表1はリグテストにおけるNO_xの浄化特性を示している。また、同表のシフト量は、比較例の最高NO_x浄化率からみて実施例の最高NO_x浄化率が高温側に何℃移動したかを表わしている。フレッシュでは前添加40重量%及び後添加20重量%において、NO_x浄化率が比較例よりも高くなっており、アルミナの添加がNO_x浄化率の向上に寄与することがわかる。また、最高NO_x浄化率を示すときの触媒入口のガス温度（以下、最高活性温度という）のシフト量を見ると、前添加においては比較例の235℃よりも高温側に比較的

大きくシフト（+16℃、+21℃）しており、また、後添加でも40重量%になると高温側へのシフトがみられ、アルミナの添加が活性温度を高温側へずらす作用を呈することがわかる。

【0070】次に700℃×25時間のエージング後のデータをみると、NO_x浄化率に関しては前添加40重量%で高くなっているものの、他は低くなっている。しかし、最高活性温度の高温側へのシフト量は前添加・後添加のいずれでも大きく、特に後添加では+27℃、+33℃とかなり大きなものになっている。従って、温度シフト効果は触媒が比較的高い熱履歴を受けても持続すること、後添加の場合はこのようなエージングによって最高活性温度を高温側へ大きくずらすことができることがわかる。

【0071】また、800℃×8時間の熱処理後のデータ、及び700℃×25時間→800℃×8時間の熱処理後のデータをみると、NO_x浄化率は比較例よりも低くなる傾向が認められるものの、最高活性温度（max℃）は比較例よりも高くなるということができ、このことから、温度シフト効果は触媒が比較的高い熱履歴を受けても持続することがわかる。

【0072】次に実車テストの結果を表2によってみると、HCの浄化率は実施例と比較例とで実質的な差は認

められないものの、NO_x浄化率は実施例の方が比較例よりも高くなっており、上記最高活性温度のシフトがNO_x浄化特性の向上に効果があることがわかる。NO_x浄化特性の向上に関しては700℃×25時間のエージング後のデータも同様の結果を示している。

【0073】—前添加方式によるアルミナの好適な添加範囲について—

上述の前添加方式におけるフレッシュ時のアルミナの添加量と温度シフト量及びNO_x浄化率との関係をリグテストによって調べた。供試材の作成にあたっては、アルミナの添加量を適宜変えるだけで他は先に説明した方法及び条件を採用した。また、リグテストは先に説明した模擬排気ガスを用い、SV=55000h⁻¹とした。結果は図1に示されている。

【0074】同図によれば、数℃以上の温度シフト量を得る観点からアルミナの添加量を5重量%以上とし、NO_x浄化率の低下を防止するという観点から同添加量を80重量%以下とすることが望ましく、さらにはアルミナの添加量を15～60重量%にすればより好適であることがわかる。

【0075】—後添加方式によるアルミナの好適な添加範囲について—

上述の後添加方式において700℃×25時間のエージングを行なった場合におけるアルミナの添加量と温度シフト量及びNO_x浄化率との関係をリグテストによって調べた。供試材の作成にあたっては、アルミナの添加量を適宜変えるだけで他は先に説明した方法及び条件を採用した。また、リグテストは先に説明した模擬排気ガスを用い、SV=55000h⁻¹とした。結果は図2に示

されている。

【0076】同図によれば、数℃以上の温度シフト量を得る観点からアルミナの添加量を5重量%以上とし、NO_x浄化率の低下を防止するという観点から同添加量を70重量%以下とすることが望ましく、さらにはアルミナの添加量を10～50重量%にすればより好適であることがわかる。

【0077】＜実施例2（セリア添加）＞本例は、助触媒としてセリア（CeO₂）を用いた例であり、Al₂O₃の場合と同様の前添加方式と後添加方式とがある。

【0078】—セリア前添加方式とセリア後添加方式—前添加方式及び後添加方式による各触媒粉の調製は、実施例1におけるアルミナがセリアに置き代わるだけで方法的には同じである。そして、この前添加方式によってセリアの含有量が該セリアとH型ZSM-5との混合物の20重量%である触媒粉及び同40重量%である触媒粉を調製する一方、後添加方式によってセリアの含有量が該セリアと上記主触媒粉との混合物全体の20重量%である触媒粉及び同40重量%の触媒粉を調製した。そして、各触媒粉を用いて実施例1の場合と同様にハニカム触媒を作成した。なお、貴金属活性種の種類やその量などセリアに関する部分を除いて他の構成は全て実施例1と同じである。

【0079】そうして、実施例1の場合と同様のリグテスト及び実車テストを行なった。結果は表3及び表4に示されている。

【0080】

【表3】

	添加物	添加方式	添加量(%)	リグテスト							
				フレッシュ		700℃×25hr		800℃×8hr		700℃×25hr →800℃×8hr	
				浄化率	シフト量	浄化率	シフト量	浄化率	シフト量	浄化率	シフト量
実施例2	セリア	前	20	51.0	+12	50.2	+11	44.4	+14	36.0	+15
		前	40	80.0	+19	49.3	+14	43.4	+4	38.0	+4
		後	20	58.3	-5	52.5	+18	43.3	-1	38.8	+7
		後	40	55.2	-5	47.3	+40	42.5	+14	37.5	+13
比較例				53.3	235℃	52.5	250℃	48.3	268	38.0	270

【0081】

【表4】

	添加物	添加方式	添加量(%)	実車テスト			
				フレッシュ		700℃x25hr	
				HC 削減%	NOx 削減%	HC 削減%	NOx 削減%
実施例2	セリア	前	20	95.0	23.4	88.8	29.0
		前	40	95.1	25.8	89.1	30.3
		後	20	96.8	23.3	86.8	28.5
		後	40	95.8	20.4	84.3	39.5
比較例				96.7	19.8	87.0	23.8

【0082】表3によれば、フレッシュではセリアの添加によってNOx浄化率が向上すること、前添加の場合はフレッシュでも温度シフト効果が得られるが、後添加の場合は温度シフト効果を得るにはエージングが必要であること、そして該エージングによって大きな効果が得られることがわかる。また、800℃×8時間及び700℃×25時間→800℃×8時間の熱処理データから、触媒が比較的高い熱履歴を受けても温度シフト効果が持続することがわかる。

【0083】次に実車テストの結果を表4によってみると、前添加40重量%及び後添加40重量%のいずれにおいてもNOx浄化率が高くなっており、上記温度シフト効果がNOx浄化特性の向上に効果があることがわかる。

【0084】セリア前添加方式について（NOx浄化率及びHC浄化率の温度依存性）－

図3は上記前添加方式においてセリアの含有量を40重量%としたものについてのNOx浄化率の温度依存性とHC浄化率の温度依存性をみたものである。同図において、実線はハニカム触媒の入り口におけるガス温度で浄化率をみたものであり、破線はハニカムにおける触媒層の温度で浄化率をみたものである。尚、実際の触媒の作動に直接影響を与えるのは触媒層の温度であると推測される。一方、図4は上記比較例について同様に浄化率の温度依存性をみたものである。なお、当該供試材の製法や貴金属活性種の担持量等の条件は先のものと同じであるが、供試材自体は先のデータのものと同じではない。従って、最高NOx浄化率等の値は先のものと相違する。

【0085】図3と図4とを比較して明らかなように、最高NOx浄化率が得られる温度は触媒層の温度でみれば、図3の実施例の方が図4の比較例よりも高温側に60℃ほどずれている。また、HC浄化率については、実施例の場合、比較的高い温度になって浄化が進んでおり、このことがNOx浄化率の上記温度シフトの一因になっていると考えられる。

【0086】セリア後添加方式について（NOx浄化率及びHC浄化率の温度依存性）－

図5は上記後添加方式においてセリアの含有量を40重

量%としたものについてのNOx浄化率及びHC浄化率の温度依存性をみたものである。図4と比較してみると、触媒入口のガス温度でみると温度シフト効果が認められない。但し、触媒層温度でみると、上記前添加方式の場合と同様のことが言える。また、図3の前添加方式と比較から、後添加方式の方がNOx浄化率の点で有利であることがわかる。

【0087】次に、セリア後添加の場合について、エージング処理（活性化処理）の影響を調べた。

10 【0088】－ウォッシュコート前にエージングを行なった場合について－

図6は上記後添加方式によってセリア含有量40重量%の触媒粉を調製した後に、700℃×25時間のエージングを行ない、その後にハニカム担体にウォッシュコートしてなるハニカム触媒のNOx浄化率及びHC浄化率の温度依存性をみたものである。

【0089】図6の結果をエージングを行っていない図5の結果と比較すると明らかなように、触媒入口温度で活性温度をみた場合、その大きな温度シフトが認められる。但し、触媒粉の状態ではエージングを行っていない関係でNOx浄化率が低く、また、HC浄化率も低下している。

【0090】図7は上述のH型ZSM-5（ケイバン比70）にPt、Ir及びRhを担持してなる主触媒粉（Pt：Ir：Rh＝30：6：1であり、活性種の総担持量は4.5g/リットル）に700℃×25時間のエージング処理を施し、しかる後にこれとセリアとを後者が40重量%となるように混合してから、該混合物をハニカム担体にウォッシュコートしてなるハニカム触媒のNOx浄化率及びHC浄化率の温度依存性をみたものである。

【0091】図7の結果と図6（主触媒粉とセリアとを混合した後にエージングを施したもの）の結果とを比較すると、NOx浄化率及びその温度特性は両者間で実質的な差がないものの、HC浄化率については前者の方が高くなっている。このことから、主触媒粉単独でエージングを施した後にセリアと混合することが好適であることがわかる。

【0092】－ウォッシュコート前にエージングする場合の条件について－

上記主触媒粉に大気中において温度及び時間を変えた種々のエージングを施しエージング条件とNOx浄化に関する最高活性温度（触媒入口ガス温度で測定した最高NOx浄化率を示す温度）の高温側へのシフト量との関係を調べた。併せて最高NOx浄化率が40%以下となるエージング条件についても調べた。なお酸化物の添加は行っていない。結果は図8に示されている。

【0093】同図によれば、エージング温度条件を550℃以上とすれば所定の温度シフト効果が得られること、また、850℃を越えるエージング温度になるとN

NOx 浄化率が低下し易いこと、従って、エージング温度条件は550～850℃がよいことがわかる。

【0094】－ウォッシュコート後にエージングを行なった場合について－

図9は上記後添加方式によってセリア含有量40重量%の触媒粉を調製し、これをハニカム担体にウォッシュコートした後に、700℃×25時間のエージングを行なったハニカム触媒のNOx 浄化率及びHC 浄化率の温度依存性をみたものである。

【0095】図9の結果を図6及び図7（エージング後にウォッシュコートしたもの）の結果と比較すると、NOx 浄化活性温度の温度シフトについては、両者でほとんど差がないものの、NOx 浄化率自体は前者の方が高くなっている。このことからNOx 浄化率の点からはセリア後添加の触媒粉をウォッシュコートした後にエージングを行なう方が好適であることがわかる。

【0096】また、図9の結果を図10（上述の主触媒粉のみをバインダと共にハニカム担体にウォッシュコートした後に同様のエージングを行なったもの）の結果と比較すると、NOx 浄化率の活性温度は前者の方が高くなり、セリアによる温度シフト効果が認められる。

【0097】－ウォッシュコート後にエージングする場合の条件について－

上記主触媒粉をハニカム担体にウォッシュコートした後に大気中において温度及び時間を変えた種々のエージングを施しエージング条件とNOx 浄化に関する最高活性温度の高温側へのシフト量との関係調べた。併せて最*

	NOx 浄化率	浄化率の バラツキ(%)	800℃×8h 後 NOx 浄化率	NOx 浄化率 の劣化率
ウォッシュコート前に エージング 700℃×12h	48%	2.1	28%	40%
ウォッシュコート後に エージング 700℃×20h	44%	3.8	34%	25%

【0103】表5によれば、ハニカム触媒の品質を安定なものにする観点からはウォッシュコート前にエージングを行なう方がよいこと、ハニカム触媒の耐熱性を高める観点からはウォッシュコート後にエージングを行なう方がよいことがわかる。

【0104】－前添加方式のSV特性（SV依存性）について－

上述の前添加方式によって触媒粉（セリア40重量%）を調製して作成したハニカム触媒と、上述の主触媒粉の※

	NOx 浄化率		
	SV=25000/hr	SV=55000/hr	SV=89000/hr
セリア添加有	69.0%	60.0%	54.1%
セリア添加無	63.8%	53.3%	45.8%

【0106】フレッシュの結果をみると、低SV値では 50 当該両者NOx 浄化率にそれほど差がないものの、SV

*高NOx 浄化率が40%以下となるエージング条件についても調べた。なお酸化物の添加は行なっていない。結果は図11に示されている。

【0098】同図によれば、エージング温度条件を550℃以上とすれば所定の温度シフト効果が得られること、また、900℃を越えるエージング温度になるとNOx 浄化率が低下し易いこと、従って、エージング温度条件は550～900℃がよいことがわかる。

【0099】－ウォッシュコート前のエージングとウォッシュコート後のエージングとの比較について－

上記主触媒粉を用い、ウォッシュコート前のエージング条件を700℃×12時間として上記温度シフト量を約20℃とした複数のハニカム触媒を作成する一方、同様の主触媒粉を事前のエージングはせずにハニカム担体にウォッシュコートし、しかる後に700℃×20時間のエージングを行なうことによって上記温度シフト量を約20℃とした複数のハニカム触媒を作成した。そして、これらについて、フレッシュでの最高NOx 浄化率の平均値、該浄化率のバラツキ、ハニカム触媒に800℃×8時間の熱処理を施した後の最高NOx 浄化率、及び該浄化率の上記フレッシュ状態からの劣化率を調べたところ表5のようになった。

【0100】尚、劣化率は次式によって求めた。

【0101】劣化率＝{(フレッシュ時の値－熱処理後の値)／フレッシュ時の値}×100

【0102】

【表5】

※みを用いて作成したハニカム触媒とについて、NOx 浄化率のSV特性を調べた。供試材としてはフレッシュと熱処理（800℃×8時間）後のものとを準備した。SV値については、25000h⁻¹、55000h⁻¹、89000h⁻¹を採用した。結果は図12に示されており、また、フレッシュの結果については表6にも示されている。

【0105】

【表6】

値が高くなるにつれてセリア添加なしではセリアが添加されているものよりもNO_x浄化率の低下が大きくなっている。熱処理後のデータでも同様の傾向がみられる。このことから、セリアを前添加方式で添加すると、NO_x浄化率のSV特性が向上することがわかる。

【0107】—前添加方式によるセリアの好適な添加範囲について—

上述の前添加方式におけるフレッシュのセリアの添加量と温度シフト量及びNO_x浄化率との関係をリグテストによって調べた。供試材の作成にあたっては、セリアの添加量を適宜変えるだけで他は先に説明した方法及び条件を採用した。また、リグテストは先に説明した模擬排気ガスを用い、SV=55000h⁻¹とした。結果は図13に示されている。

【0108】同図によれば、数℃以上の温度シフト量を得る観点からセリアの添加量を5重量%以上とし、NO_x浄化率の低下を防止するという観点から同添加量を70重量%以下とすることが望ましく、さらにはセリアの添加量を15～50重量%にすればより好適であることがわかる。

【0109】—後添加方式によるセリアの好適な添加範囲について—

上述の後添加方式においてウォッシュコート後にエージング(700℃×2.5時間)を行なう場合におけるセリアの添加量と温度シフト量及びNO_x浄化率との関係をリグテストによって調べた。供試材の作成にあたっては、セリアの添加量を適宜変えるだけで他は先に説明した方法及び条件を採用した。また、リグテストは先に説明した模擬排気ガスを用い、SV=55000h⁻¹とし

た。結果は図14に示されている。

【0110】同図によれば、数℃以上の温度シフト量を得る観点からセリアの添加量を5重量%以上とし、NO_x浄化率の低下を防止するという観点から同添加量を60重量%以下とすることが望ましく、さらにはセリアの添加量を10～50重量%にすればより好適であることがわかる。

【0111】＜実施例3（アルミナとセリア添加）＞本例は、助触媒としてアルミナとセリアとを用いた例であり、実施例1の場合と同様の前添加方式と後添加方式とがある。

【0112】前添加方式及び後添加方式による各触媒粉の調製は、実施例1におけるアルミナがセリアとアルミナとよりなる酸化物に置き代わるだけで方法的には同じである。そして、この前添加方式によって酸化物の添加量20重量%の触媒粉及び同40重量%の触媒粉を調製する一方、後添加方式によって酸化物の添加量20重量%の触媒粉及び同40重量%の触媒粉を調製した。そして、各触媒粉を用いて実施例1の場合と同様にハニカム触媒を作成した。アルミナとセリアとの重量比率はアルミナ/セリア=3/2である。なお、貴金属活性種の種類やその量など酸化物に関する部分を除いて他の構成は全て実施例1と同じである。

【0113】そうして、実施例1の場合と同様のリグテスト及び実車テストを行なった。結果は表7及び表8に示されている。

【0114】

【表7】

	添加物	添加方式	添加量(%)	リグテスト							
				フレッシュ		700℃×25hr		800℃×8hr		700℃×25hr →800℃×8hr	
				浄化率%	シフト量	浄化率%	シフト量	浄化率%	シフト量	浄化率%	シフト量
実施例3	アルミナセリア	前	20	60.8	+8	49.8	+15	44.5	+2	35.1	+15
		前	40	57.5	+10	47.3	+23	40.8	+13	33.2	+6
		後	20	58.5	0	41.2	+50	38.3	+11	25.2	+25
		後	40	55.1	+15	40.2	+50	42.0	+11	30.2	+25
比較例				59.8	235℃	52.5	250℃	48.3	286	38.0	270

【0115】

【表8】

	添加物	添加方式	添加量(%)	実車テスト			
				フレッシュ		700℃x25hr	
				HC 削減率%	NOx 削減率%	HC 削減率%	NOx 削減率%
実施例3	アルミナセリア	前	20	97.2	30.0	89.9	38.8
		前	40	98.5	32.4	89.4	38.8
		後	20	98.1	34.4	90.1	38.5
		後	40	98.7	38.0	90.4	40.0
		比較例			98.7	19.8	87.0

【0116】表7によれば、フレッシュではアルミナ及びセリアの添加によってNOx浄化率が向上すること、前添加の場合はフレッシュでも温度シフト効果が得られるが、後添加の場合は添加量が少ない場合は該効果が得られず、該効果を得るにはエージングが必要であること、そして、該エージングによって大きな効果が得られることがわかる。また、800℃×8時間及び700℃×25時間→800℃×8時間の熱処理データから、触媒が比較的高い熱履歴を受けても温度シフト効果が持続することがわかる。

【0117】次に実車テストの結果を表8によってみると、後添加40重量%においてNOx浄化率が高くなっており、上記温度シフト効果がNOx浄化特性の向上に効果があることがわかる。

【0118】—アルミナ/セリア比について—
アルミナ/セリア比(重量比)を種々に変え上記前添加方式によってハニカム触媒を作成した。該作成の条件はアルミナ及びセリアの総添加量をアルミナ、セリア及びH型ZSM-5からなる混合物全体の60重量%とし上記比を変えた他は先に説明した前添加方式の場合と同じである。

【0119】そうして、A/F=15、A/F=16、A/F=17に相当する各模擬排気ガスをフレッシュ状態の上記各ハニカム触媒にSV=55000h⁻¹で流し、アルミナ/セリア比と最高NOx浄化率との関係を調べた。結果は図15に示されている。同図によれば、当該触媒は排気ガス中の酸素濃度がそれほど高くなくややリーンのときにNOx浄化特性が良いこと、アルミナ/セリア比が0.1未満になった場合や10を越える比になった場合には、両酸化物を混交する効果が少なくなること、より好ましい比は0.5~4程度であることがわかる。

【0120】アルミナ/セリア比(重量比)を種々に変え上記後添加方式によってハニカム触媒を作成した。該作成の条件はアルミナ及びセリアの総添加量を60重量%とし上記比を変えた他は先に説明した後添加方式の場合と同じである。

【0121】そうして、温度を700℃とし時間を10時間、15時間、25時間とした3種類のエージング処

理を上記各ハニカム触媒に施した後に、A/F=22相当の模擬排気ガスをSV=55000h⁻¹で流し、アルミナ/セリア比とNOx浄化に関する最高活性温度の高温側へのシフト量との関係を調べた。結果は図16に示されている。同図によれば、当該触媒はエージング処理によって比較的大きな温度シフトを示すこと、アルミナ/セリア比が0.1未満になった場合や10を越える比になった場合には、この両酸化物を混交する効果が少なくなることがわかる。

10 【0122】＜実施例1~3の実車テストについて＞図17は、上記実施例2の前添加方式によるセリア添加量40重量%、同例の後添加方式によるセリア添加量40重量%、実施例3の後添加方式によるアルミナ・セリア添加量40重量%、及び比較例の各ハニカム触媒について、上記実車テスト結果を棒グラフで表わしたものである。なお、各棒に付記した数値はHC浄化率を示す。

【0123】実施例2の前添加方式によるセリア添加量40重量%のものでは比較例との差が明瞭ではないものの、同例の後添加方式によるセリア添加量40重量%、実施例3の後添加方式によるアルミナ・セリア添加量40重量%のものでは、比較例との差が一目瞭然である。

【0124】図18は、上記実施例1~3及び比較例の各例について、その温度シフト量とNOx浄化率との関係をみたグラフであるが、温度シフト量が大きくなるにつれてNOx浄化率が高くなることが明瞭に読み取れる。

【0125】＜実施例4(貴金属活性種担持酸化物(アルミナ及びセリア)後添加)＞本例は、助触媒としてアルミナとセリアとを用い、該酸化物に貴金属活性種を担持させてなる助触媒粉を調製し、これを上述のH型ZSM-5にPt、Ir及びRhを担持させてなる主触媒粉と混合しハニカム担体にバインダと共にウォッシュコートした例である。

【0126】すなわち、上記両酸化物の重量比をアルミナ/セリア=3/2とし、該両酸化物に担持させる貴金属活性種をPt及びRhとして、その重量比をPt/Rh=5/1、両酸化物に対する総担持量を1.6g/リットルとした。そうして、上記主触媒粉に対する上記助触媒粉の混合比(重量比)を適宜変えて、触媒入口ガス温度300℃でのHC浄化率、最高NOx浄化率、HC浄化率50%が得られる温度、並びに最高NOx浄化率が得られる温度を調べた。当該測定にあたってハニカム触媒に流したガスはA/F=22相当の模擬排気ガスであり、SV=55000h⁻¹とした。結果は図19に示す通りである。

【0127】同図によれば、上記混合比が30%以上になると最高NOx浄化率が高くなっている。但し、上記混合比が80%を越えると最高NOx浄化率が低くなっている。また、HC浄化率に関しては、概ね良好な結果となっている。このことから、上記混合比は30~80

重量%が好適であると言える。

【0128】＜実施例5（貴金属活性種担持酸化物（アルミナ及びセリア）前添加）＞本例は、上述のアルミナ及びセリアからなる酸化物にPt及びRhを担持させるなる助触媒粉とH型ZSM-5（ケイバン比70）とを混合した後に、該混合物に、Pt、Ir及びRhをPt:Ir:Rh=30:6:1、総担持量が4.5g/リットルとなるように担持させることによって触媒粉を調製し、これをバインダと共にハニカム担体にウォッシュコートすることによってハニカム触媒を作成した例である。

【0129】実施例4の場合と同様に上記助触媒粉の混合比を種々に変えて、該混合比と最高NOx浄化率及び該最高NOx浄化率が得られる温度との関係を調べた。使用したガスの条件は実施例4と同じである。結果は図20に示されている。同図によれば、上記混合比が高くなるにつれて最高NOx浄化率が得られる温度が高温側へシフトしている一方でNOx浄化率は低下していつている。この結果から、上記混合比の好ましい範囲は20～80重量%であると言える。

【0130】＜実施例6（H₂Sの発生抑制）＞上記実施例2の後添加方式によるセリア添加量40重量%のハニカム触媒に硝酸ニッケル水溶液をNiが触媒（ウォッシュコートされた触媒）1リットル当り3.2gとなるように含浸させた。但し、貴金属活性種の担持量は2g/リットルである。上記含浸後はハニカム触媒に500℃×2時間の焼成を施して供試材とした。また、上記硝酸Niに代えてMn及びCoの各塩の水溶液を同様のハニカム触媒に含浸させて焼成してなる各供試材を別途作成した。Mn及びCoの担持量も上記Niと同じである。

【0131】そうして、上記各供試材にA/F=16相当のリーンの模擬排気ガス（SO₂濃度50ppm）を10分間流した後に、A/F=14.5相当のリッチの模擬排気ガスに切換え、このときに発生するH₂Sのピーク濃度を測定した。また、Ni等の元素を添加しない上記ハニカム触媒についても同様にH₂Sのピーク濃度を測定した。結果は次の通りである。

【0132】

添加元素	H ₂ S濃度 (ppm)
なし	120
Ni	30
Mn	30
Co	35

【0133】人間がH₂Sを悪臭と感じる濃度は35ppm以上であることから、上記Ni、Mn又はCoの添加がH₂Sの発生の抑制に効を奏することがわかる。

【0134】次にNiの含浸担持量を上述の3.2g/リットルとし、貴金属活性種の担持量を変えた各供試材を作成して、上記H₂Sのピーク濃度を測定した。結果

は図21に示されている。同図から、貴金属活性種の担持量が増大するにつれてH₂Sの発生量が増えること、貴金属活性種の担持量を2g/リットル以下にすると悪臭と感じない程度までH₂Sの発生を抑えることができることがわかる。

【0135】＜実施例7＞本例は貴金属活性種の酸化数を異なるものにして上述の温度シフト効果を得た例である。

【0136】-Pt⁺⁺のハニカム触媒の作成-

四塩化白金PtCl₄、三塩化イリジウム及び硝酸ロジウムを、各々の金属重量比がPt:Ir:Rh=30:6:1となり且つ総量が触媒1リットル当り4.5gとなるように秤量し、PtCl₄及び硝酸ロジウムについてはイオン交換水に溶かし、三塩化イリジウムについてはプロパノールに分散させ、しかる後に両者を混合した。この混合液にH型ZSM-5（ケイバン比70）を混合し、室温で2時間攪拌した。そうして、これを乾固後に粉砕して触媒粉とした。

【0137】上記触媒粉に大気中で200℃×14時間の熱処理（活性化処理）を施した後に、これをコーディエライト製のハニカム担体（400セル/inch²）にバインダ（水和アルミナ）と共にウォッシュコートし、次に150℃×3時間の大気中乾燥及び500℃×2時間の大気中焼成を行なうことによってPtが4価である実施例7-1のハニカム触媒を得た。

【0138】-Ir⁺⁺のハニカム触媒の作成-

Pt源として2価白金アンミン結晶を用い、Ir源として四塩化イリジウムIrCl₃を用いる他は、上記Pt⁺⁺のハニカム触媒の作成の場合と同じ条件・方法によってIrが4価である実施例7-2のハニカム触媒を作成した。

【0139】-Pt⁺⁺・Ir⁺⁺のハニカム触媒の作成-

Pt源として上記四塩化白金PtCl₄を用い、Ir源として四塩化イリジウムIrCl₃を用い、他は上記Pt⁺⁺のハニカム触媒の作成の場合と同じ条件・方法によってPt及びIrが共に4価である実施例7-3のハニカム触媒を作成した。

【0140】-比較例のハニカム触媒の作成-

Pt源として2価白金アンミン結晶を用い、Ir源として三塩化イリジウムを用いる他は、上記Pt⁺⁺のハニカム触媒の作成の場合と同じ条件・方法によってPtが2価、Irが3価である比較例のハニカム触媒を作成した。

【0141】-排気ガス浄化特性の評価-

そうして、上記各ハニカム触媒のフレッシュ状態でのNOx、HC及びCOの各浄化特性をリグテストによって評価した。使用した模擬排気ガスの組成及び空間速度は次の通りである。また、各ハニカム触媒に800℃×8時間の熱処理を施したものについても同様のリグテストによってNOx、HC及びCOの各浄化特性を調べた。

結果は、NO_x浄化特性については、フレッシュのものが図22に示され、熱処理後のものが図23に示され、HC浄化特性については、フレッシュのものが図24に示され、熱処理後のものが図25に示され、CO浄化特性についてはフレッシュのものが図26に示され、熱処理後のものが図27に示されている。

【0142】

NO_x ; 2000 ppm, CO ; 0.18%,
HC ; 6000 ppmC, CO₂ ; 8.4%
O₂ ; 8.0%
SV ; 55000 h⁻¹

【0143】NO_x浄化特性については、フレッシュに関する図22をみると、実施例のものはいずれも比較例のものよりもNO_x浄化に関する最高活性温度が高くなっており(+15~45℃)、Pt及びIrの少なくとも一方を4価とすることが活性温度の高温側へのシフトに有効であることがわかる。また、Ptが4価の実施例7-1は比較例に比べて最高NO_x浄化率の低下が実質的になく有利であること、Pt及びIrが共に4価の実施例7-3は活性温度が高温側へ大きくシフトしており、Pt⁴⁺及びIr⁴⁺の相乗効果と考えられる。

【0144】熱処理後に関する図23をみると、実施例7-1、2では比較例に比べて上記温度シフト効果が認められないものの、実施例7-3では該効果が認められる。また、熱処理後の最高NO_x浄化率の劣化率は、比較例では34%程度あるのに対し、実施例7-1では20%程度、実施例7-2では5%程度、実施例7-3は35%程度である。

【0145】また、HC浄化特性については、フレッシュ(図24)では実施例7-1、2は比較例と大差がなく、実施例7-3は低温での浄化率が低いという結果になっているが、熱処理後(図25)では実施例7-1、2では比較例よりも浄化率が高くなっている。

【0146】CO浄化特性については、フレッシュ(図26)及び熱処理後(図27)のいずれにおいても、実施例7-1、2は比較例と大差がなく、実施例7-3は低温での浄化率が低いという結果になっている。

【0147】-実車テストによる評価-

上記Pt及びIrが共に4価である実施例7-3と比較例とについて、実車に装備し10・15モードでのトータルの浄化率を比較した。結果は表9の通りである。

【0148】

【表9】

	実施例7-3 Pt ⁴⁺ , Ir ⁴⁺	比較例 Pt ²⁺ , Ir ³⁺
NO _x 浄化率	30.6%	23.4%
HC浄化率	95.2%	96.3%
CO浄化率	92.5%	92.3%
触媒入口ガス温度の平均値 ; 270℃ 触媒層温度の平均値 ; 300℃		

【0149】表9によれば、HC浄化率及びCO浄化率については実施例7-3と比較例とにほとんど差がないものの、NO_x浄化率は実施例7-3の方が各段に高い。これは上記温度シフト効果が有効に働いたためと認められる。

【0150】-Ptの状態変化について-
上記Pt及びIrが共に4価である実施例7-3と比較例とについて、ESCA(X線光電子分光法)によってPt及びIrの状態分析を行なった。その結果は図28に示す通りであり、Irについては、実施例7-3のものは比較例に比べてその状態があまり変化していないものの、Ptについては、その状態が変化していることが認められる。従って、このPtの状態変化が上記温度シフトに大きく寄与しているものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】前添加方式によるアルミナの添加量と温度シフト量及びNO_x浄化率との関係を示すグラフ図

【図2】後添加方式によるアルミナの添加量と温度シフト量及びNO_x浄化率との関係を示すグラフ図

【図3】前添加方式によってセリアを40重量%添加したハニカム触媒についてのNO_x浄化率及びHC浄化率の各温度特性を示すグラフ図

【図4】比較例(酸化物添加なし)のハニカム触媒についてのNO_x浄化率及びHC浄化率の各温度特性を示すグラフ図

【図5】後添加方式によってセリアを40重量%添加したハニカム触媒についてのNO_x浄化率及びHC浄化率の各温度特性を示すグラフ図

【図6】後添加方式によってセリアを添加した触媒粉をエージング後にウォッシュコートしてなるハニカム触媒のNO_x浄化率及びHC浄化率の各温度特性を示すグラフ図

【図7】主触媒粉をエージング後にセリアと混合してからウォッシュコートしてなるハニカム触媒のNO_x浄化率及びHC浄化率の各温度特性を示すグラフ図

【図8】主触媒粉をエージング後にウォッシュコートした場合のエージング条件と温度シフト量及びNO_x浄化率との関係を示す特性図

【図9】後添加方式によってセリアを添加した触媒粉をハニカム担体にウォッシュコートした後にエージングを行なったハニカム触媒のNO_x浄化率及びHC浄化率の各温度特性を示すグラフ図

【図10】主触媒粉のみをバインダと共にハニカム担体にウォッシュコートした後にエージングを行なったハニカム触媒のNO_x浄化率及びHC浄化率の各温度特性を示すグラフ図

【図11】主触媒粉をウォッシュコート後にエージングした場合のエージング条件と温度シフト量及びNO_x浄化率との関係を示す特性図

【図12】前添加方式によるハニカム触媒及び比較例のSV特性を示すグラフ図

【図13】前添加方式によるセリアの添加量と温度シフト量及びNO_x浄化率との関係を示すグラフ図 10

【図14】後添加方式によるセリアの添加量と温度シフト量及びNO_x浄化率との関係を示すグラフ図

【図15】アルミナ/セリア比とNO_x浄化率との関係を示すグラフ図

【図16】アルミナ/セリア比と温度シフト量との関係を示すグラフ図

【図17】各例のハニカム触媒についての実車テスト結果を示すグラフ図

【図18】ハニカム触媒の温度シフト量とNO_x浄化率との関係を示すグラフ図 20

【図19】貴金属活性種を担持させた酸化物の添加量と、最高NO_x浄化率、HC浄化率、最高NO_x浄化率が得られる温度、及びHC浄化率50%が得られる温度

との関係を示すグラフ図

【図20】貴金属活性種を担持させた酸化物の添加量と、最高NO_x浄化率及び該浄化率が得られる温度との関係を示すグラフ図

【図21】N₂を含浸担持させたハニカム触媒について、貴金属活性種の担持量とH₂Sのピーク濃度との関係を示すグラフ図

【図22】Pt⁺⁺を用いたハニカム触媒、Pt⁺⁺及びIr⁺⁺を用いたハニカム触媒、並びにPt⁺⁺及びIr⁺⁺を用いたハニカム触媒の各々のフレッシュ状態でのNO_x浄化率の温度特性を示すグラフ図

【図23】図22の各触媒の熱処理後のNO_x浄化率の温度特性を示すグラフ図

【図24】図22の各触媒のフレッシュ状態でのHC浄化率の温度特性を示すグラフ図

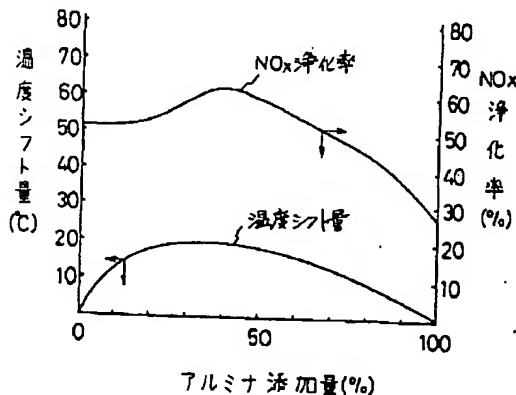
【図25】図22の各触媒の熱処理後のHC浄化率の温度特性を示すグラフ図

【図26】図22の各触媒のフレッシュ状態でのCO浄化率の温度特性を示すグラフ図

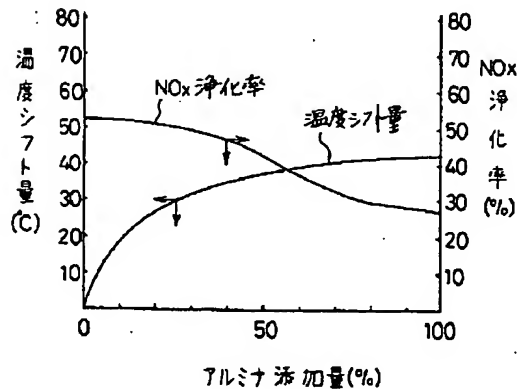
【図27】図22の各触媒の熱処理後のCO浄化率の温度特性を示すグラフ図

【図28】Pt及びIrのESCAによる状態分析結果を示すグラフ図

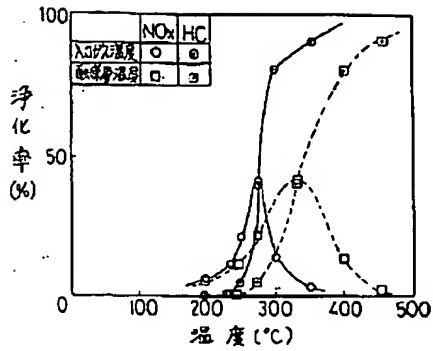
【図1】



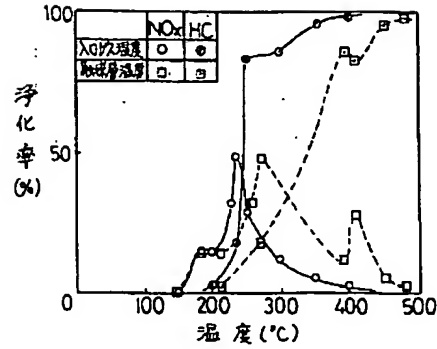
【図2】



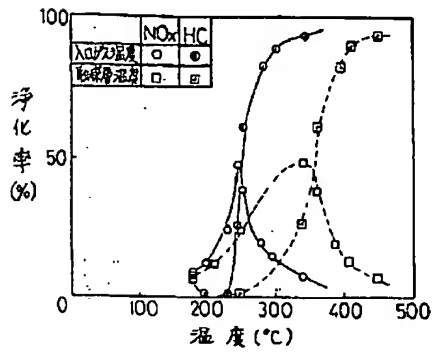
【図3】



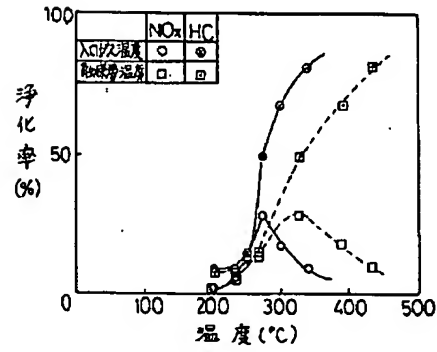
【図4】



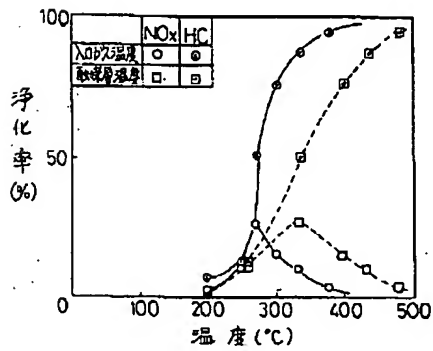
【図5】



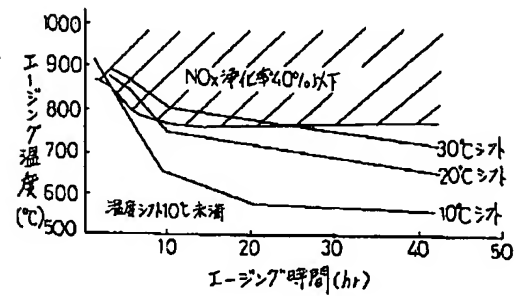
【図6】



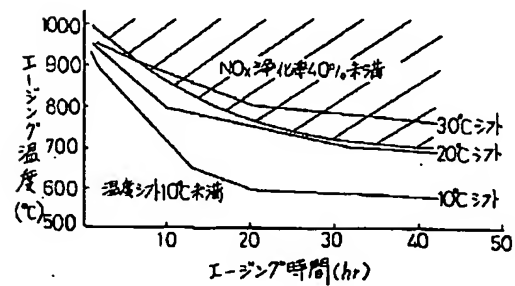
【図7】



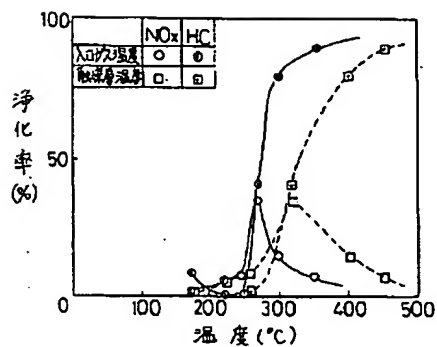
【図8】



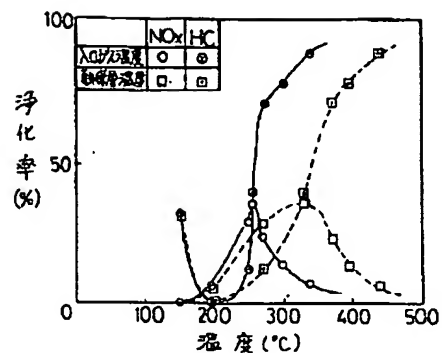
【図11】



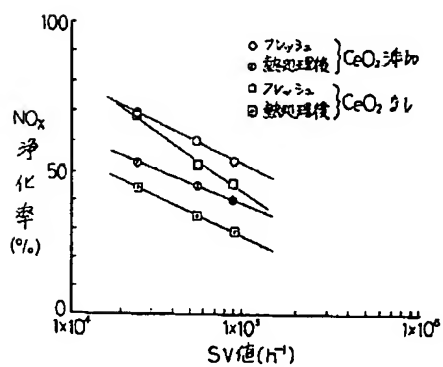
【図9】



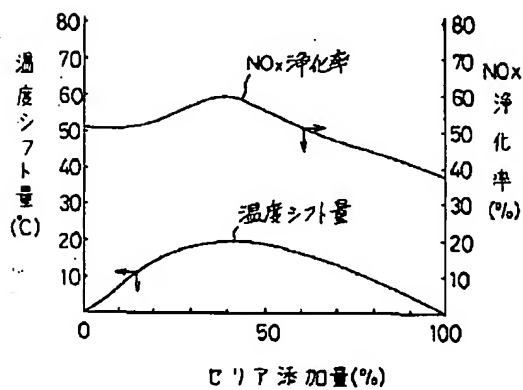
【図10】



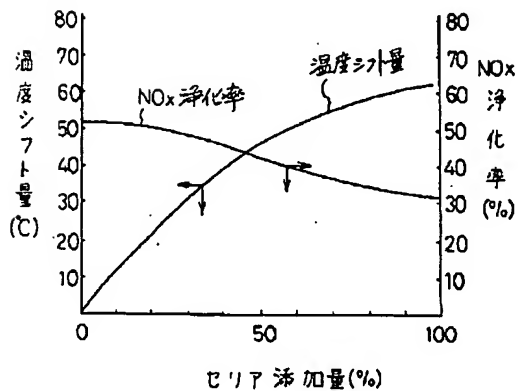
【図12】



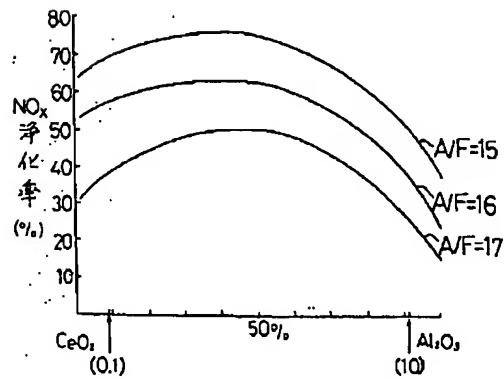
【図13】



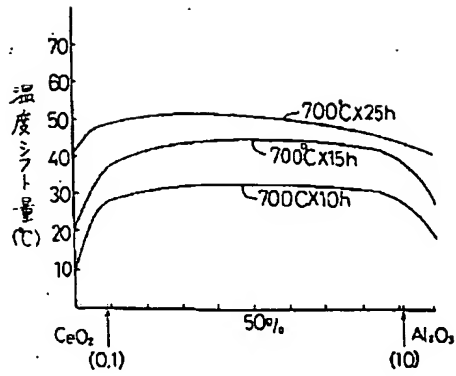
【図14】



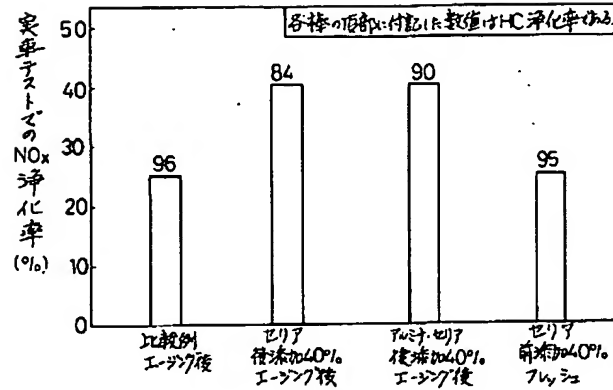
【図15】



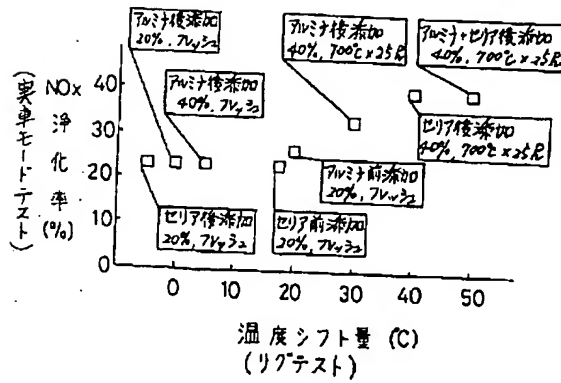
【図16】



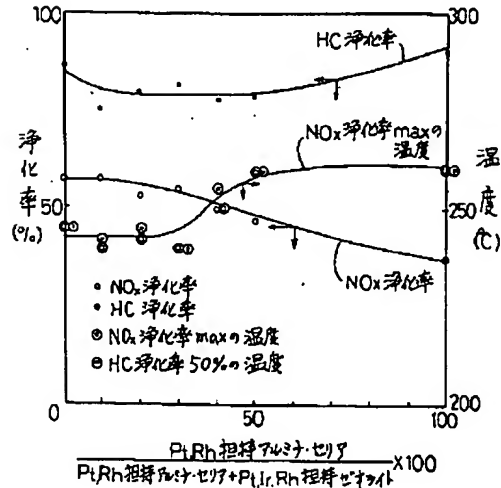
【図17】



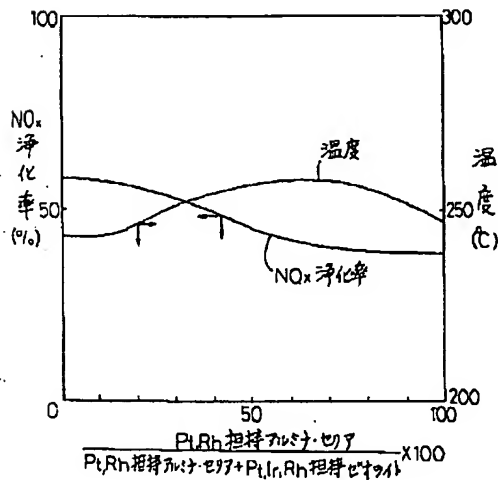
【図18】



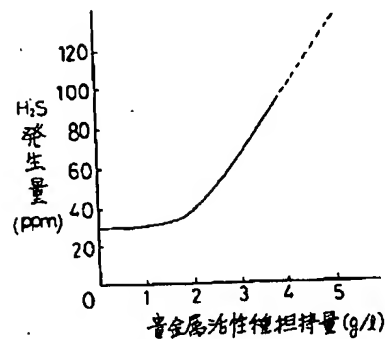
【図19】



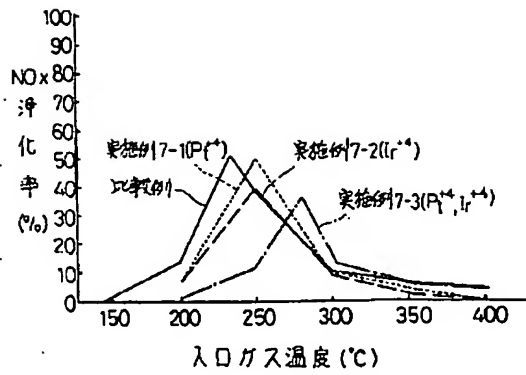
【図20】



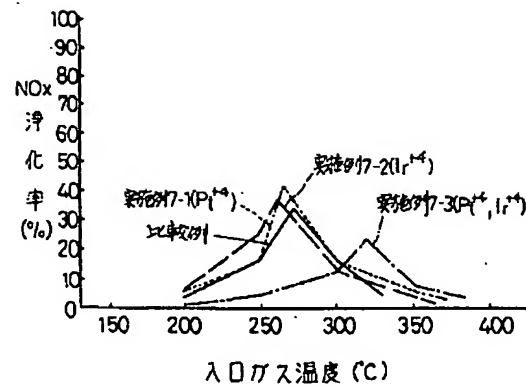
【図21】



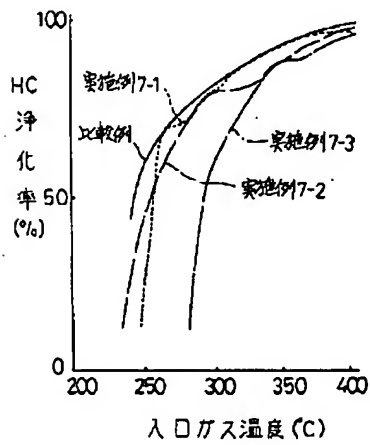
【図22】



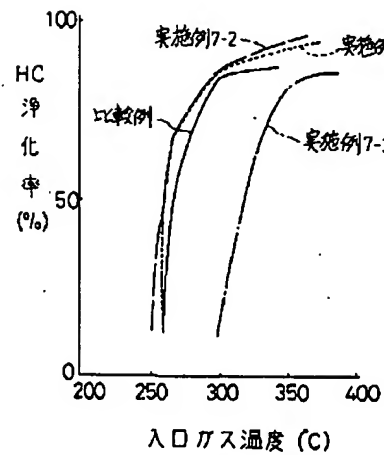
【図23】



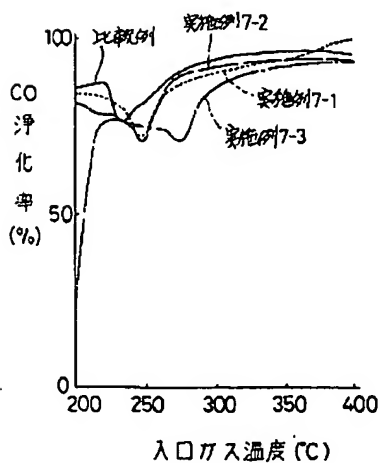
【図24】



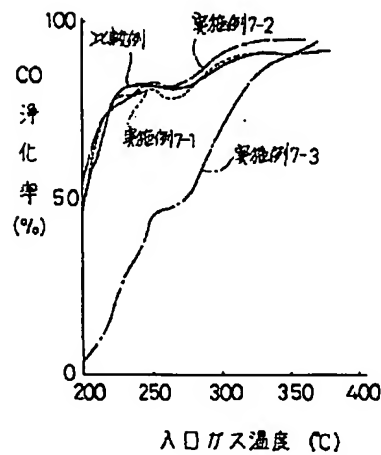
【図25】



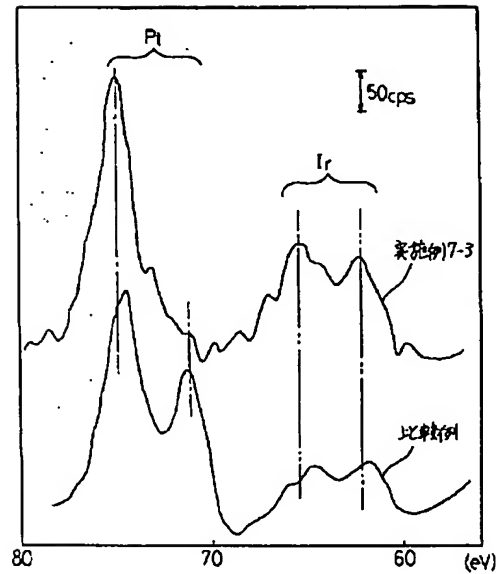
【図26】



【図27】



【図28】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
			B 01 D 53/36	1 0 4 A
(72)発明者 高見 明秀			(72)発明者 岩国 秀治	
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内			広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内	
(72)発明者 市川 智士			(72)発明者 重津 雅彦	
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内			広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内	
			(72)発明者 小松 一也	
			広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.